

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-091081

(43)Date of publication of application : 31.03.2000

(51)Int.Cl.

H05B 33/22
H05B 33/10

(21)Application number : 11-250175

(71)Applicant : BAYER AG

(22)Date of filing : 03.09.1999

(72)Inventor : JONAS FRIEDRICH DIPL CHEM DR
WEHRMANN ROLF DR
ELSCHNER ANDREAS DR
HEUER HELMUT-WERNER DR

(30)Priority

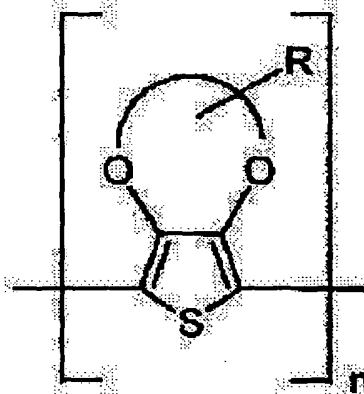
Priority number : 98 19841803 Priority date : 12.09.1998 Priority country : DE

(54) AUXILIARY LAYER FOR ELECTROLUMINESCENCE ASSEMBLY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase the service life of an EL assembly by including a polymeric organic electric conductor applied with a solution or a dispersing liquid having particles of a specific particle size as a positive hole injection layer.

SOLUTION: An EL assembly contains a polymeric organic electric conductor having a diameter not more than 1 μ m, particularly desirably, not more than 0.25 μ m as a positive hole injection layer even in a wetting state of particles applied with a solution or a dispersing liquid. A suitable polymeric organic electric conductor is substituted or nonsubstituted polyfuran, polypyrrole, polyaniline or polythiophene. Particularly suitable one is nonelectrified of cationic soluble or insoluble alkylene dioxithiophene expressed by the formula. In the formula, (n) is a integer or 5 to 100, and R is H, a substituted or nonsubstituted 1-20C alkyl group, -CH₂, -OH or 6-14C aryl.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-91081

(P2000-91081A)

(43) 公開日 平成12年3月31日 (2000.3.31)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	特コード* (参考)
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	D
33/10		33/10	

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平11-250175	(71) 出願人	390023607 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト BAYER AKTIENGESELLS CHAFT ドイツ連邦共和国デー51368 レーフェル クーゼン (番地なし)
(22) 出願日	平成11年9月3日 (1999.9.3)	(72) 発明者	フリードリヒ・ヨナス ドイツ52066アーヘン・クルーゲンオーフ エン15
(31) 優先権主張番号	1 9 8 4 1 8 0 3 . 5	(74) 代理人	100060782 弁理士 小田島 平吉 (外1名)
(32) 優先日	平成10年9月12日 (1998.9.12)		
(33) 優先権主張国	ドイツ (D E)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エレクトロルミネッセンス組立体用の補助層

(57) 【要約】

【課題】 エレクトロルミネッセンス組立体用の補助層。

【解決手段】 正孔注入層として、粒子が1 μ m以下の径を有する溶液または分散液から塗布されたポリマー性有機電導体を含むエレクトロルミネッセンス組立体。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正孔注入層として、粒子が $1\mu\text{m}$ 以下の径を有する溶液または分散液から塗布されたポリマー性有機電導体を含むエレクトロルミネッセンス組立体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、補助層として電導性ポリマーを含有するエレクトロルミネッセンス組立体に関する。

【0002】

【従来の技術】エレクトロルミネッセンス(EL)組立体は、電場を印加すると光を発生し、電流が流れる特徴がある。このような組立体は、「発光ダイオード(LED)」の名前で長い間知られている。正電荷(正孔)と負電荷(電子)が光の発生を伴って、結合する結果として、光の発生が生じる。

【0003】業界で慣用されるLEDは、多くは無機半導体材料からなる。しかしながら、基本成分が有機材料であるエレクトロルミネッセンス組立体は、ここ数年の間に知られるようになった。

【0004】これらの有機エレクトロルミネッセンス組立体は、一般に一つまたはそれ以上の有機電荷移動化合物の層を含む。

【0005】この原則的な層構造は、次のようである。
1 から 10 の番号は、次の意味を有する。

- 1 支持体、基板
- 2 下部電極
- 3 正孔注入層
- 4 正孔移動層
- 5 発光層
- 6 電子移動層
- 7 電子注入層
- 8 上部電極
- 9 コンタクト
- 10 封入、封止

この構造は、最も一般的なケースを表し、個々の層を除外し、その場合、残りの層の一つが複数の機能を引き受けるようにさせることにより、単純化され得る。最も単純なケースにおいては、EL組立体は、2つの電極からなり、その間には、光の発生を含めてすべての機能を果たす有機層がある。このような系は、例えば、ポリ[p-フェニレンビニレン]をベースにした特許出願WO-A90/13148に述べられている。

【0006】大面積のエレクトロルミネッセンス表示素子の製造において、電力を供給する電極2または8の少なくとも一つは、透明な電導材料からなる必要がある。

【0007】好適な基板1は、ガラスまたは例えばポリエチレンテレフタレートもしくはポリエチレンナフタレートのようなポリエステル、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリスルホンまたはポリイミド等のプラス

チックのフィルム等の透明基板である。

【0008】好適な透明な電導材料は、

- a) 金属酸化物、例えばインジウム錫オキシド(ITO)、酸化錫(NESA)、
- b) 半透明金属膜、例えばAu、Pt、Ag、Cuなどである。

【0009】好適な発光層5は、DE-A 196 27 071に述べられている。しかしながら、実際には、光束を増加させるために、電子注入層または正孔注入層(3、4及び/または6、7)がエレクトロルミネッセンス組立体中に組み入れられなければならないことが見出されている。EP-A 686 662では、3、4-ポリエチレンジオキシチオフェン及びポリヒドロキシ化合物またはラクタム等の電導性有機ポリマーの特定な混合物をELP組立体の電極1として使用することが述べられている。しかしながら、実際には、これらの電極は、特に大面積ディスプレイには不十分な電導性しか有しないことが見出されている。

【0010】DE-A 196 27 071では、ポリマー性有機電導体、例えば3、4-ポリエチレンジオキシチオフェンを正孔注入層として使用することが開示されている。この手段によって、エレクトロルミネッセンスディスプレイの光束は、中間の有機ポリマー層のない組立体と比較してかなり増大され得る。しかしながら、これらのディスプレイの寿命は、実用にはなお充分でない。

【0011】

【発明の解決すべき課題】有機材料をベースにしたELP組立体の寿命を増大させることが本発明の目的である。

【0012】

【課題を解決する手段】驚くべきことには、ここで、極めて小さな粒子径を有するポリマー性有機電導体の溶液または分散液を使用し、もし、式Iの電導性ポリマーを使用する場合には、非電導性対イオンまたは非イオン性のバインダーに対する電導性ポリカチオンの特定の比によって、エレクトロルミネッセンスディスプレイの寿命がかなり増大されることが可能になることが見出された。また、このようにして、2つの電導性電極2及び8の間の短絡の発生が極めて低減され得ることも見出された。

【0013】

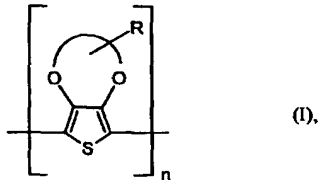
【課題を解決するための手段】本発明は、溶液または分散液から塗布され、粒子が膨潤状態においてでも、 $1\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 、特に $0.25\mu\text{m}$ 以下の径を有するポリマー性有機電導体を正孔注入層として含むエレクトロルミネッセンス組立体を提供する。

【0014】好適なポリマー性有機電導体は、置換あるいは非置換のポリフラン、ポリピロール、ポリアニリンまたはポリチオフェンである。これらは、例えばEP-

A2257 573 (ポリアルコキシチオフエン)、WO-A 90/04256 (ポリアニリン)、EP-A 0 589 529 (ポリピロール) 及び DE-A 22 62 743 (オリゴアニリン) で述べられている。特に好適なポリマー性有機電導体は、非帯電あるいはカチオンの、可溶あるいは不溶の式 I

【0015】

【化1】



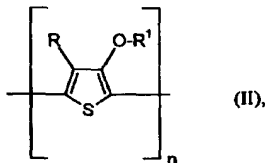
のアルキレンジオキシチオフエンである。式中、nは、5から100の整数を表し、Rは、H、1から20個の炭素原子を有する置換あるいは非置換のアルキル基、 $-CH_2-OH$ または6-14個の炭素原子を有するアリール基を表す。

【0016】特に好適なアルキレンジオキシチオフエンの例は、EP-A 440 957 及び DE-A 42 11 459 に述べられている。

【0017】同様に特に好適であるポリマー性有機電導体は、一般式II

【0018】

【化2】



の非帯電あるいはカチオンの、可溶あるいは不溶のポリチオフエンである。式中、nは、5から100の整数を表し、Rは、H、又は1から12個の炭素原子を有するアルキル基を表し、R¹は、 $-(CH_2)_m-SO_3M$ (ここで、M=Li, Na, K, Rb, Cs, NH₄, H) を表し、mは、1から12の整数を表す。

【0019】これらのポリチオフエンの製造は、WO-A 98/03499 に述べられている。

【0020】式I及びIIのポリチオフエンは、単独あるいは混合物として使用され得る。

【0021】特に好ましいのは、例えば、EP-A 440 957 に述べられているように、ポリアニオンとの組み合わせにおける式Iの電導性ポリマーである。1重量部のポリアニオン基準で、0.4重量部以下、特に0.3重量部以下の式Iの電導性ポリマーが存在する場合に、電導性ポリマーの特に好ましい溶液または分散液が得られる。

【0022】ポリアニオンに対する電導性ポリマーの比

は、製造に際し直接設定される。しかしながら、高比率の電導性ポリマーを含む溶液または分散液から出発して、単に、ポリアニオンの塩またはポリアニオンの遊離酸を引き続き添加することによって、ポリアニオンに対する電導性ポリマーの本発明による比を設定することも可能であることも見出された。

【0023】加えて、好ましいこれらの溶液または分散液は、ポリアニオンに対する式Iのポリチオフエンの比が0.4:1である溶液または分散液を用いて得られたものよりも層の電導性が小さいという利点を有する。これにより、エレクトロルミネッセンスマトリックスディスプレイにおけるクロストーク (Braun in Synth. Metals, 92 (1998) 107-113) が低減される。この理由により、75nmの乾燥フィルム厚で $>10^5 \Omega/\square$ の表面抵抗を有する層または $<2 S/cm$ の電導率を有する層をもたらす、溶液または分散液を使用することが好ましい。

【0024】本発明のエレクトロルミネッセンス組立体は、基本的に公知の技術により製造される。本発明の系に中間層3を製造するために、ポリチオフエンの溶液または分散液が下部電極上に膜として塗布される。使用される溶剤は、好ましくは水または水/アルコール混合物である。好適なアルコールは、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール及びブタノールである。これらの溶剤の使用は、層3が攻撃されることなく、更なる層が芳香族または脂肪族炭化水素等の有機溶剤から塗布され得るという利点を有する。

【0025】ポリマー性有機電導体の溶液または分散液は、コーティングステップに先立ち、好ましくはフィルター、例えば $<1 \mu m$ の孔径を有するミリポアの膜フィルターにより濾過される。好ましくは、 $<0.5 \mu m$ のフィルターを使用する。特に好ましくは、 $<0.25 \mu m$ のフィルターを使用する。

【0026】ポリマー性有機電導体の溶液または分散液に有機ポリマー性バインダー及びまたは有機低分子量架橋剤を添加することも可能である。適切なバインダーは、例えばEP-A 564 911 に述べられている。

【0027】10ppm以下の金属イオン及びまたは10ppm以下の無機酸のアニオンを含有するポリマー性有機電導体の溶液または分散液を使用することが好ましい。1ppm以下の金属イオン及びまたは1ppm以下の無機酸のアニオンを含有するポリマー性有機電導体の溶液または分散液を使用することが特に好ましい。

【0028】ポリマー性有機電導体の溶液または分散液は、スピンコーティング、キャスト、ドクターブレードコーティング、印刷またはカーテンキャスト等の手法により基板上に均一に塗布される。引き続き、層は、室温あるいは300℃迄、好ましくは200℃迄の温度で乾燥される。

【0029】ポリマー性有機電導体の溶液または分散液

は、また、好ましくはインクジェット等の印刷技術により構造のある形に塗布される。この技術は、例えば Science, 279巻, (1998) で水溶性ポリチオフェンについて述べられている。

【0030】全面がインジウム錫オキサイドでコートされ、電導性ポリマー層が構造のある形に塗布された基板を使用する場合には、引き続き同様に全面にわたって塗布された発光層は、電導性ポリマーでコートされた個所でのみ発光することが見出された。この方法により、電導性下部電極を構造のあるものとすることなく、構造のあるエレクトロルミネッセンスディスプレイを簡単な方法で製造することが可能になる。

【0031】本発明による中間層3の厚さは、約3から500nm、好ましくは10から200nmである。

【0032】引き続き、溶液からの堆積あるいは蒸着により、本発明により製造された中間層3に更なる層が塗布される。発光層5として、ポリパラフェニレンビニレン誘導体またはアルミニウムキノレート等のアルミニウム錯体を使用することが特に好ましい。ポリパラフェニレンビニレン誘導体を用いる場合には、有利なことには、追加の正孔注入層4を省略することができる。

【0033】本発明により製造されるエレクトロルミネッセンスディスプレイは、使用時に長寿命、高光束及び低電圧である特徴がある。

【0034】

【実施例】比較例

Baytron^{RP} (3, 4-ポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホネート分散液, PEDT/PSS 1:2.5 (Bayer AG)) についての濾過試験。

【0035】ミリポアの0.45μmメンブランフィルターによりBaytron^{RP}分散液を濾過することはできなかった。従って、エレクトロルミネッセンスディスプレイを製造するのに分散液を濾過せずに使用した。

【0036】実施例1

3, 4-ポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホネート分散液, PEDT/PSS 1:4の製造20gの遊離ポリスチレンスルホン酸 (M_n 約40,000)、13.4gのカリウムパーオキソジサルフェート及び50mgの硫酸鉄(III)を攪拌しながら2000mlの水に添加する。5.0gの3, 4-エチレンジオキシチオフェンを攪拌しながら添加した。分散液を室温で24時間攪拌する。引き続き、100gのアニオン交換樹脂 Lewatit[®] RMP 62 (Bayer AG) 及び100gのカチオン交換樹脂 Lewatit[®] S 100 (Bayer AG) を、双方とも水で湿潤させて添加し、混合物を8時間攪拌する。

【0037】50μmの孔径を有するポリアクリロニトリル繊維により濾過してイオン交換樹脂を除去する。これにより、直ちに使用に供せる約1.2重量%の固形分

含量を有する分散液が得られる。

【0038】0.45μmのフィルターにより、分散液を容易に濾過することができた。エレクトロルミネッセンスディスプレイを製造するのに、濾過した分散液を使用した。

【0039】実施例2

3, 4-ポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホネート分散液, PEDT/PSS 1:8の製造20gの遊離のポリスチレンスルホン酸 (M_n 約40,000)、6.7gのカリウムパーオキソジサルフェート及び50mgの硫酸鉄(III)を攪拌しながら2000mlの水に添加した。2.5gの3, 4-エチレンジオキシチオフェンを攪拌しながら添加した。分散液を室温で24時間攪拌する。引き続き、100gのアニオン交換樹脂 Lewatit[®] RMP 62 (Bayer AG) 及び100gのカチオン交換樹脂 Lewatit[®] S 100 (Bayer AG) を、双方とも水で湿潤させて添加し、混合物を8時間攪拌する。

【0040】50μmの孔径を有するポリアクリロニトリル繊維により濾過してイオン交換樹脂を除去する。これにより、直ちに使用に供せる約1.1重量%の固形分含量を有する分散液が得られる。

【0041】分散液は0.22μmのフィルターにより容易に濾過することができた。濾過した分散液をエレクトロルミネッセンスディスプレイを製造するのに使用した。

【0042】使用例

比較例1

本発明により有機発光ダイオード(OLED)を組み立てるのに次の手順を使用した。

1. ITO基板の洗浄

ITOコートガラス (Merck Balzers AG, Part. No. 253 674 XO) を50mm×50mm片(基板)に切断した。引き続き、基板を3%濃度の[®]Mukasol水溶液の超音波浴中で15分間洗浄した。次に、基板を蒸留水でリンスし、遠心機でスピン乾燥する。このリンス及び乾燥手順を10回繰り返す。

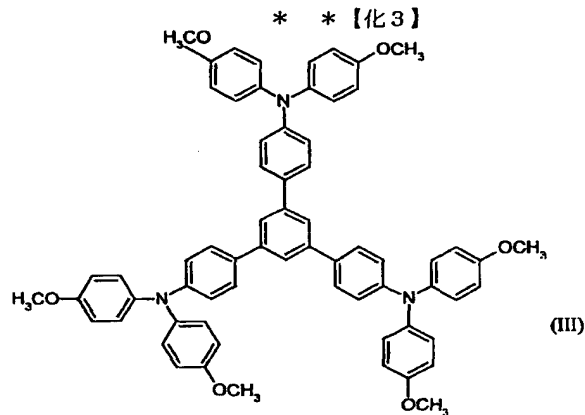
2. ITOへのBaytron P層の塗布

基板をスピンコーター上に置き、約10mlの1.3%濃度のポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸溶液 (Baytron P) を基板のITOコート側に塗布する。引き続き、500rpmで3分間基板を回転させることにより、過剰の液をスピン除去する。次に、このようにコートした基板をホットプレート上110℃で5分間乾燥する。層は、60nmの厚さを有する (Tencor, Alphastep 200) が、不均一であり、ピンホールを含む。

3. 正孔電導体層の塗布

1重量部のポリビニルカルバゾール (BASF[®] Lu v i c a n) 及び2重量部のアミンA (式III)

【0043】



の1. 5%濃度ジクロロエタン溶液5mlを濾過 (Millipore[®] HV, 0.45 μ m) し、乾燥した Baytron P 層上に塗布した。引き続き、800rpmで60秒間基板を回転させることにより、過剰の液をスピン除去する。次に、このようにコートした基板をホットプレート上110℃で5分間乾燥する。層の合計の厚さは、150nmである。

4. 発光/電子注入層の蒸着

第3の有機層、すなわち本発明により使用される物質のアルミニウムトリシドロキシキノレートを、加熱蒸着により上述のようにして製造した2つの有機層に塗布する。これは、蒸着ユニット (Leybold, Univex 350) 中で行われる。蒸着時、蒸着ユニット中の圧力は、 10^{-3} Paであり、蒸着速度は、2Å/秒である。3つの有機層の合計の厚さは、200nmである。

5. 金属カソードの蒸着

有機層の系の上に金属電極が蒸着される。この目的で、孔 (孔径5mm) の開いたマスク上に有機層の系を下向きに基板を置く。 10^{-3} Paの圧力で、Mg及びAg元素を2つの蒸発ポートから平行に蒸発させる。蒸着速度は、Mgに対しては28Å/秒、Agに対しては2Å/秒である。蒸着した金属コンタクトの厚さは、500nmである。

【0044】有機LEDの2つの電極は、電気的なリードにより電源に接続される。正極をITO電極に接続し、負極をMgAg電極に接続する。

【0045】電圧の印加の結果、短絡を起こし、電流及びエレクトロルミネッセンスは、経時的に安定でない。

【0046】比較例2

Baytron Pの代わりに実施例2の非濾過のポリエチレンジオキシチオフェン分散液をスピンコーティングにより塗布することを除いて、実施例1におけるような本発明によるOLEDの組み立てにおける手順。この目的で次の手順が使用される。

【0047】基板をスピンコーター上に置き、約10mlのポリエチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホン酸溶液を基板のITOコート側に塗布する。引き

続き、500rpmで3分間基板を回転させることにより、過剰の液をスピン除去する。次に、このようにコートした基板をホットプレート上110℃で5分間乾燥する。層は、60nmの厚さを有する (Tencor, Alphastep 200) が、不均一であり、ピンホールを含む。

20 【0048】電圧の印加の結果、短絡を起こし、電流及びエレクトロルミネッセンスは、経時的に安定でない。

【0049】使用例1

0.45 μ mのフィルターで濾過した実施例1の溶液をスピンコーティングにより塗布することを除いて、実施例1におけるような本発明によるOLEDの組み立てにおける手順。この目的で次の手順が使用される。

【0050】基板をスピンコーター上に置き、実施例1の濾過した溶液を基板のITOコート側に塗布する。引き続き、500rpmで3分間基板を回転させることにより、過剰の液をスピン除去する。次に、このようにコートした基板をホットプレート上110℃で5分間乾燥する。層は、60nmの厚さを有し (Tencor, Alphastep 200)、均一であり、ピンホールを含まない。

【0051】僅か3ボルトの電圧以上で、ホトダイオード (EG&G C30809E) によりエレクトロルミネッセンスが検出される。10ボルトの電圧では、経時的に安定である、100mA/cm²の単位面積当たりの電流と、経時的に安定である、2500cd/m²のエレクトロルミネッセンス強度が得られる。エレクトロルミネッセンスの色は、緑青色である。

【0052】本発明の特徴及び実施の態様は、以下の通りである。

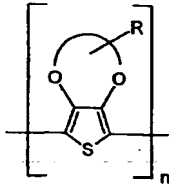
【0053】1. 正孔注入層として、粒子が1 μ m以下の径を有する溶液または分散液から塗布されたポリマー性有機電導体を含むエレクトロルミネッセンス組立体。

【0054】2. 正孔注入層が分散液から塗布され、分散液の粒子が<0.25 μ mの径を有することを特徴とする上記1に記載のエレクトロルミネッセンス組立体。

50 【0055】3. 存在する正孔注入層が式1

【0056】

【化4】



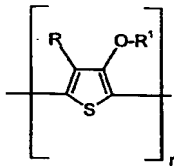
(I),

(式中、nは、5から100の整数を表し、Rは、H、1から20個の炭素原子を有する置換あるいは非置換のアルキル基、 $-\text{CH}_2-\text{OH}$ または6-14個の炭素原子を有するアリール基を表す)の置換あるいは非置換、非帯電あるいはカチオンの3, 4-ポリアルキレンジオキシチオフェンからなるポリマー性有機電導体であることを特徴とする上記1に記載のエレクトロルミネッセンス組立体。

【0057】4. 存在する正孔注入層が式II

【0058】

【化5】



(II),

20

(式中、nは、5から100の整数を表し、Rは、H又は、1から12個の炭素原子を有するアルキル基を表し、 R^1 は、 $-(\text{CH}_2)_m-\text{SO}_3\text{M}$ (ここで、 $\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4, \text{H}$) を表し、mは、1から12の整数を表す)の置換あるいは非置換、非帯電あるいはカチオンのポリアルコキシチオフェンからなるポリマー性有機電導体であることを特徴とする上記1に記載のエレクトロルミネッセンス組立体。

【0059】5. 75nm厚の正孔注入層の表面抵抗が $>10^5 \Omega/\square$ であることを特徴とする上記1に記載のエレクトロルミネッセンス組立体。

【0060】6. 正孔注入層の電導率が $<2 \text{ S/cm}$ であることを特徴とするエレクトロルミネッセンス組立体。

【0061】7. 正孔注入層において、 <0.4 重量部以下の式Iの電導性ポリチオフェン当たり1重量部のポリアニオンが存在することを特徴とする上記3に記載のエレクトロルミネッセンス組立体。

【手続補正書】

【提出日】平成11年12月8日(1999.12.8)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正内容】

【0032】引き続き、溶液からの堆積あるいは蒸着により、本発明により製造された中間層3に更なる層が塗布される。発光層5として、ポリパラフェニレンビレン誘導体またはアルミニウムキノレート等のアルミニウム錯体を使用することが特に好ましい。ポリパラフェニレンビレン誘導体を用いる場合には、有利なことには、追加の正孔移動層4を省略することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 ロルフ・ベアマン
ドイツ47800クレーフェルト・シヤイブラ
ーシュトラッセ101

(72)発明者 アンドレアス・エルシュナー
ドイツ45479ミュールハイム・レダーシュト
ラーセ6

(72)発明者 ヘルムート・ベルナー・ホイアー
ドイツ47829クレーフェルト・カスタンエ
ンシュトラッセ7

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The electroluminescence assembly containing the polymer nature organic conductor with which the particle was applied as a hole-injection layer from the solution or dispersion liquid which has a diameter 1 micrometer or less.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION**[Detailed Description of the Invention]**

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the electroluminescence assembly which contains conductive polymer as an auxiliary layer.

[0002]

[Description of the Prior Art] An electroluminescence (EL) assembly will generate light, if electric field are impressed, and it has the feature with which current flows. Such an assembly is known for a long time in the name of "light emitting diode (Light Emitting Diode)." Generating of light arises as a result which positive charge (electron hole) and a negative charge (electron) combine with generating of light.

[0003] In Light Emitting Diode commonly used in the industry, many consist of an inorganic semiconductor material. However, the electroluminescence assembly whose fundamental component is an organic material came to be known in the past several years.

[0004] Generally these organic electroluminescence assemblies contain the layer of one or the organic charge transfer compound beyond it.

[0005] This layer structure in principle is as follows. The number of 1 to 10 has the next meaning.

1 A base material, substrate 2 Lower electrode 3 Hole-injection layer 4 Electron hole moving bed 5 Luminous layer 6 Electronic-transition layer 7 Electron-injection layer 8 Up electrode 9 Contact 10 The structure of enclosure and ***** may be simplified by expressing the most common case, excepting each layer and making the function of plurality one of the remaining layers take over in that case. In the simplest case, EL assembly consists of two electrodes and there is an organic layer which achieves all functions including generating of light in the meantime. Such a system is stated to patent application WO-A 90/13148 which used poly [p-phenylenevinylene] as the base.

[0006] In manufacture of the electroluminescence display device of a large area, at least one of the electrodes 2 or 8 which supply power needs to consist of a transparent electrical-conduction material.

[0007] The suitable substrates 1 are transparent substrates, such as a film of plastics, such as polyester like glass, a polyethylene terephthalate, or polyethylenenaphthalate, a polycarbonate, a polyacrylate, a polysulfone, or a polyimide.

[0008] Suitable transparent electrical-conduction material is a metallic oxide (ITO), for example, indium tin oxide, a tin oxide (NESA), and b translucent metal membrane, for example, Au, Pt, Ag, Cu, etc.

[0009] The suitable luminous layer 5 is stated to DE-A 196 27 071. However, in fact, in order to make the flux of light increase, it is found out that an electron-injection layer or a hole-injection layer (6 3, 4, and/or 7) must be incorporated into an electroluminescence assembly. Using mixture [**** / conductive organic polymer, such as 3 and 4-polyethylene dioxythiophene and a polyhydroxy compound, or a lactam,] as an electrode 1 of an ELP assembly is described by EP-A686 662. However, it is found out in fact that these electrodes have only conductivity inadequate for especially a large area display.

[0010] In DE-A 196 27 071, using polymer nature organic conductor, 3 [for example,], and 4-polyethylene dioxythiophene as a hole-injection layer is indicated. As compared with an assembly without a middle organic polymer layer, remarkable increase of the flux of light of an electroluminescence display may be carried out by this means. However, in addition, the life of these displays is not enough for practical use.

[0011]

[The technical problem which should solve invention] It is the purpose of this invention to increase the life of the ELP assembly which used the organic material as the base.

[0012]

[Means for Solving the Problem] When the solution or dispersion liquid of a polymer nature organic conductor which has a very small particle diameter was used and the conductive polymer of Formula I was used, the bird clapper was

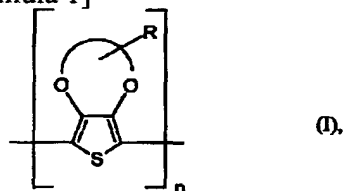
found out for remarkable increase of the life of an electroluminescence display being carried out by the specific ratio of a non-conductivity counter ion or the conductive poly cation to the binder of non-ionicity possible here at the surprising thing. Moreover, it was also found out that it does in this way and generating of the short circuit between two conductive electrodes 2 and 8 may be reduced extremely.

[0013]

[Means for Solving the Problem] this invention is applied from a solution or dispersion liquid, and offers the electroluminescence assembly in which a particle contains 1 micrometer or less of 0.5 micrometers of polymer nature organic conductors which have a diameter 0.25 micrometers or less especially preferably as a hole-injection layer even in a swelling state.

[0014] A suitable polymer nature organic conductor is substitution or the unsubstituted poly furan, polypyrrole, the poly aniline, or the poly thiophene. These are described by EP-A2257 573 (poly alkoxy thiophene), WO-A 90/04256 (poly aniline), EP-A 0 589 529 (polypyrrole), and DE-A22 62 743 (oligo aniline). Especially a suitable polymer nature organic conductor is the meltable or insoluble formula I of being un-charged or a cation. [0015]

[Formula 1]

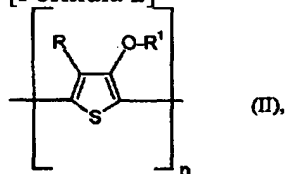


It is ** alkylene dioxythiophene. n expresses the integer of 5 to 100 among a formula, and R expresses the aryl group which has the substitution which has H and one to 20 carbon atoms or an unsubstituted alkyl group, -CH₂-OH, or six to 14 carbon atoms.

[0016] Especially the example of suitable alkylene dioxythiophene is stated to EP-A440 957 and DE-A42 11 459.

[0017] Especially a suitable polymer nature organic conductor is a general formula II similarly. [0018]

[Formula 2]



It is the meltable or insoluble poly thiophene of **** electrification or a cation. n expresses the integer of 5 to 100 among a formula, R expresses the alkyl group which has H or one to 12 carbon atoms, R1 expresses -(CH₂)_m-SO₃M (being here M=Li, Na, K, Rb, Cs, NH₄, H), and m expresses the integer of 1 to 12.

[0019] Manufacture of these poly thiophenes is stated to WO-A 98/03499.

[0020] The poly thiophene of Formulas I and II may be used as independent or mixture.

[0021] Especially a desirable thing is the conductive polymer of the formula I in combination with the poly anion as stated to EP-A 440 957. On the poly anion criteria of 1 weight section, below the 0.4 weight sections, when the conductive polymer of the formula I below the 0.3 weight section exists especially, the especially desirable solution of conductive polymer or dispersion liquid is obtained.

[0022] The ratio of conductive polymer to the poly anion is directly set up on the occasion of manufacture. However, also setting up the ratio by this invention of the conductive polymer to the poly anion and the possible thing were found out by leaving the solution or dispersion liquid containing the conductive polymer of a high ratio, and only adding succeedingly the salt of the poly anion, or the free acid of the poly anion.

[0023] In addition, it has the advantage that these desirable solutions or desirable dispersion liquid has the conductivity of a layer smaller than that from which the ratio of the poly thiophene of the formula I to the poly anion was obtained using the solution or dispersion liquid which is 0.4:1. Thereby, the cross talk (Braun in Synth.Metals, 92 (1998) 107-113) in an electroluminescence matrix display is reduced. It is desirable to use the solution or dispersion liquid which brings about the layer which has the electric conductivity of the layer or <2 S/cm which has the surface electrical resistance of >105ohms /, and ** by 75nm dryness film ** for this reason.

[0024] The electroluminescence assembly of this invention is fundamentally manufactured by well-known technology. In order to manufacture an interlayer 3 in the system of this invention, the solution or dispersion liquid of the poly thiophene is applied as a film on a lower electrode. The solvents used are water or water / alcoholic mixture preferably.

Suitable alcohol is a methanol, ethanol, propanol, an isopropanol, and a butanol. Use of these solvents has the advantage that the further layer may be applied from organic solvents, such as aromatic series or aliphatic hydrocarbon, without attacking a layer 3.

[0025] The solution or dispersion liquid of a polymer nature organic conductor is preferably filtered in advance of a coating step with a filter, for example, the millipore filter of Millipore which has a <1micrometer aperture. Preferably, a <0.5micrometer filter is used. A <0.25micrometer filter is used especially preferably.

[0026] the solution or dispersion liquid of a polymer nature organic conductor -- an organic polymer nature binder -- and -- or it is also possible to add an organic low-molecular-weight cross linking agent The suitable binder is described by EP-A 564 911.

[0027] a metal ion 10 ppm or less -- and -- or it is desirable to use the solution or dispersion liquid containing the anion of an inorganic acid 10 ppm or less of a polymer nature organic conductor a metal ion 1 ppm or less -- and -- or especially the thing for which the solution or dispersion liquid containing the anion of an inorganic acid 1 ppm or less of a polymer nature organic conductor is used is desirable

[0028] The solution or dispersion liquid of a polymer nature organic conductor is uniformly applied by technique, such as spin coating, casting, doctor blade coating, printing, or curtain casting, on a substrate. Then, a layer is preferably dried at the temperature to 200 degrees C to a room temperature or 300 degrees C.

[0029] The solution or dispersion liquid of a polymer nature organic conductor is applied to the form which has structure with printing technology, such as an ink jet, preferably again. This technology is described by Science, 279 volumes, and (1998) about the water-soluble poly thiophene.

[0030] When the substrate applied in the form where the coat of the whole surface is carried out by indium tin oxide, and structure has a conductive polymer layer was used, it was found out that the luminous layer succeedingly applied over the whole surface similarly emits light only in the part by which the coat was carried out by conductive polymer. This method enables it to manufacture an electroluminescence display with structure by the easy method, without there being structure about a conductive lower electrode.

[0031] 500nm of thickness of the interlayer 3 by this invention is 10 to 200nm preferably from about 3.

[0032] Then, the further layer is applied to the interlayer 3 manufactured by this invention by the deposition or vacuum evaporation from a solution. As a luminous layer 5, especially the thing for which aluminum complexes, such as a poly para-phenylene vinylene derivative or an aluminum kino rate, are used is desirable. When using a poly para-phenylene vinylene derivative, the additional hole-injection layer 4 can be omitted for an advantageous thing.

[0033] The electroluminescence display manufactured by this invention has the feature which are long lasting, the high flux of light, and a low battery at the time of use.

[0034]

[Example] The filtration examination about the example BaytronRP of comparison (3, 4-polyethylene dioxythiophene / polystyrene sulfonate dispersion liquid, PEDT/PSS 1:2.5 (BayerAG)).

[0035] BaytronRP dispersion liquid were not able to be filtered with 0.45-micrometer membrane filter of Millipore. Therefore, it was used for manufacturing an electroluminescence display, without filtering dispersion liquid.

[0036] It adds in 2000ml water, agitating an example 13, 4-polyethylene dioxythiophene / polystyrene sulfonate dispersion liquid, isolation polystyrene sulfonate (Mn 40,000 [about]) of 20g of manufactures of PEDT/PSS1:4, 13.4g potassium par OKISOJI sulfate, and a 50mg iron sulfate (III). 5. It added, agitating 3 and 4-ethylene dioxythiophene of 0 g. Dispersion liquid are agitated at a room temperature for 24 hours. Then, both sides do humidity of the cation exchange resin LewatitRS100 (Bayer AG) of 100g of anion-exchange-resin LewatitRMP(s) 62 (Bayer AG) and 100g with water, it is added, and mixture is agitated for 8 hours.

[0037] It filters by the polyacrylonitrile fiber which has a 50-micrometer aperture, and ion exchange resin is removed. Thereby, the dispersion liquid which have the solid-content content of about 1.2 % of the weight of ***** in use immediately are obtained.

[0038] With the 0.45-micrometer filter, dispersion liquid were able to be filtered easily. The filtered dispersion liquid were used for manufacturing an electroluminescence display.

[0039] It added in 2000ml water, agitating an example 23, 4-polyethylene dioxythiophene / polystyrene sulfonate dispersion liquid, the polystyrene sulfonate (Mn 40,000 [about]) of isolation of 20g of manufactures of PEDT/PSS1:8, 6.7g potassium par OKISOJI sulfate, and a 50mg iron sulfate (III). 2. It added, agitating 3 and 4-ethylene dioxythiophene of 5 g. Dispersion liquid are agitated at a room temperature for 24 hours. Then, both sides do humidity of the cation exchange resin LewatitRS100 (Bayer AG) of 100g of anion-exchange-resin LewatitRMP(s) 62 (Bayer AG) and 100g with water, it is added, and mixture is agitated for 8 hours.

[0040] It filters by the polyacrylonitrile fiber which has a 50-micrometer aperture, and ion exchange resin is removed. Thereby, the dispersion liquid which have the solid-content content of about 1.1 % of the weight of ***** in use

immediately are obtained.

[0041] Dispersion liquid were able to be easily filtered with the 0.22-micrometer filter. The filtered dispersion liquid were used for manufacturing an electroluminescence display.

[0042] The following procedure was used for assembling organic light emitting diode (OLED) by example of the example comparison of use 1 this invention.

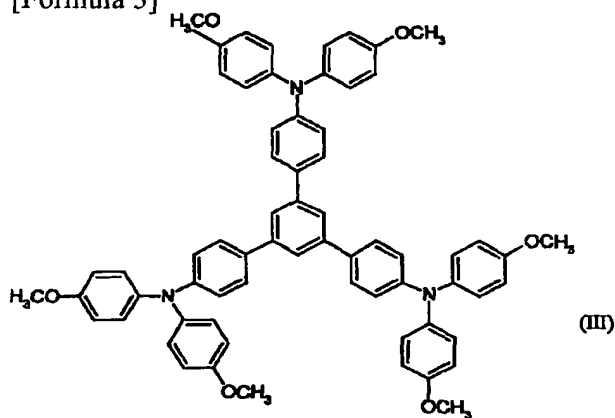
1. The washing ITO coat glass (Merck Balzers AG, Part.No.253 674 XO) of an ITO substrate was cut to the 50mmx50mm piece (substrate). Then, the substrate was washed for 15 minutes in ultrasonic 3% bath of the RMukasol solution of concentration. Next, the rinse of the substrate is carried out with distilled water, and spin dryness is carried out with a centrifuge. This rinse and a dryness procedure are repeated 10 times.

2. Place the application substrate of the Baytron P layer to ITO on a spin coater, and apply polyethylene dioxythiophene / polystyrene sulfonate solution with a 1.3% concentration of about 10ml (Baytron P) to the ITO coat side of a substrate. Then, spin removal of the superfluous liquid is carried out by rotating a substrate for 3 minutes by 500rpm. Next, the substrate which carried out the coat in this way is dried for 5 minutes at 110 degrees C on a hot plate. a layer -- the thickness of 60nm -- having (Tencor, Alphastep200) -- it is uneven and a pinhole is included

3. Polyvinyl Carbazole (BASFRLuvican) of Application 1 Weight Section of Electron Hole Conductor Layer, and Amine A of 2 Weight Sections (Formula III)

[0043]

[Formula 3]



5ml of 1.5% concentration dichloroethane solutions of ** was filtered (MilliporeRHV, 0.45 micrometers), and it applied on the dry Baytron P layer. Then, spin removal of the superfluous liquid is carried out by rotating a substrate for 60 seconds by 800rpm. Next, the substrate which carried out the coat in this way is dried for 5 minutes at 110 degrees C on a hot plate. The thickness of the sum total of a layer is 150nm.

4. Apply to two organic layers which manufactured aluminum tris hydroxy KINORETO of the matter used by the organic layer of the vacuum evaporatono 3rd of luminescence / electron-injection layer, i.e., this invention, as mentioned above by heating vacuum evaporatono. This is performed in a vacuum evaporatono unit (Leybold, Univex350). At the time of vacuum evaporatono, the pressure in a vacuum evaporatono unit is ten to 3 Pa, and an evaporation rate is 2A/second. The thickness of the sum total of three organic layers is 200nm.

5. The vacuum evaporatono of the metal electrode is carried out on the system of the vacuum evaporatono organic layer of a metal cathode. For this purpose, a substrate is placed downward for the system of an organic layer on the mask which the hole (5mm of apertures) opened. By the pressure of ten to 3 Pa, Mg and Ag element are evaporated in parallel from two evaporation boats. An evaporation rate is 2A/second to 28A /and Ag a second to Mg. The thickness of the deposited metal contact is 500nm.

[0044] Two electrodes organic [Light Emitting Diode] are connected to a power supply by electric lead. A positive electrode is connected to an ITO electrode and a negative electrode is connected to a MgAg electrode.

[0045] As a result of impression of voltage, a short circuit is caused and current and electroluminescence are not stable with time.

[0046] The procedure in the assembly of OLED by this invention so that in an example 1 except for applying the polyethylene dioxythiophene dispersion liquid of not filtering [of an example 2], by spin coating instead of example 2Baytron of comparison P. The following procedure is used for this purpose.

[0047] A substrate is placed on a spin coater and about 10ml polyethylene dioxythiophene / polystyrene sulfonate solution are applied to the ITO coat side of a substrate. Then, spin removal of the superfluous liquid is carried out by

rotating a substrate for 3 minutes by 500rpm. Next, the substrate which carried out the coat in this way is dried for 5 minutes at 110 degrees C on a hot plate. a layer -- the thickness of 60nm -- having (Tencor, Alphastep200) -- it is uneven and a pinhole is included

[0048] As a result of impression of voltage, a short circuit is caused and current and electroluminescence are not stable with time.

[0049] The procedure in the assembly of OLED by this invention so that in an example 1 except for applying the solution of the example 1 filtered with the filter of 10.45 micrometers of examples of use by spin coating. The following procedure is used for this purpose.

[0050] A substrate is placed on a spin coater and the solution which the example 1 filtered is applied to the ITO coat side of a substrate. Then, spin removal of the superfluous liquid is carried out by rotating a substrate for 3 minutes by 500rpm. Next, the substrate which carried out the coat in this way is dried for 5 minutes at 110 degrees C on a hot plate. A layer has the thickness of 60nm (Tencor, Alphastep200), is uniform and does not include a pinhole.

[0051] Small or electroluminescence is detected by photo diode (EG&G C30809E) above the voltage of 3 volts. On the voltage of 10 volts, the stable electroluminescence intensity of 2500 cd/m² is obtained with time with the stable current per unit area of 100 mA/cm². The color of electroluminescence is a copper rust color.

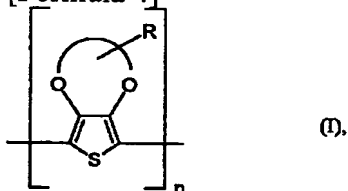
[0052] The feature of this invention and the mode of operation are as follows.

[0053] 1. Electroluminescence assembly containing polymer nature organic conductor with which particle was applied as hole-injection layer from solution or dispersion liquid which has diameter 1 micrometer or less.

[0054] 2. Electroluminescence assembly given in the above 1 characterized by applying hole-injection layer from dispersion liquid, and having path whose particle of dispersion liquid is <0.25micrometer.

[0055] 3. The existing hole-injection layer is Formula I. [0056]

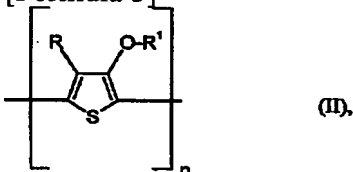
[Formula 4]



They are the substitution of (n expresses the integer of 5 to 100 among a formula, and R expresses the aryl group which has the substitution which has H and one to 20 carbon atoms or an unsubstituted alkyl group, -CH₂-OH, or six to 14 carbon atoms) or unsubstituted, being un-charged or 3 of a cation, and an electroluminescence assembly given in the above 1 characterized by being the polymer nature organic conductor which consists of 4-polyalkylene dioxythiophene.

[0057] 4. The existing hole-injection layer is Formula II. [0058]

[Formula 5]



the inside of a formula, and n -- the integer of 5 to 100 -- expressing -- R It is an electroluminescence assembly given in the above 1 which the alkyl group which has H or one to 12 carbon atoms is expressed, and R1 expresses -(CH₂)_m-SO₃M (being here M=Li, Na, K, Rb, Cs, NH₄, H), and is characterized by m being a polymer nature organic conductor which consists of the substitution showing the integer of 1 to 12 or unsubstituted, being un-charged, or a poly alkoxy thiophene of a cation.

[0059] 5. Electroluminescence assembly given in the above 1 characterized by surface electrical resistance of hole-injection layer of 75nm ** being >105ohm/**.

[0060] 6. Electroluminescence assembly characterized by electric conductivity of hole-injection layer being <2 S/cm.

[0061] 7. Electroluminescence assembly given in the above 3 characterized by poly anion of 1 weight section existing per conductive poly thiophene of formula I below <0.4 weight section in hole-injection layer.